

2,000 Yen revenue stamp

PATENT APPLICATION (2)

To: Mr. Hideo SAITO, Minister of the Patent Office

1. Title of the Invention  
Antistatic method for plastic molded goods  
[Plastic seikeibutsu no taidenboshiho]
  2. Inventor  
Address: 2-6, 1-chome, Misono, Otake-shi, Hiroshima-ken  
Name: Mutsuo TOKUWAME
  - 3 Patent Applicant  
Address: 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo  
Name: (588) Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo [Petrochemical Industry] Kabushiki  
Kaisha [Japanese Company or Corporation]  
Representative: Yasuji TORII
  4. Agent  
Address: c/o Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, 100  
Name: (7049) Kazu YAMAGUCHI  
Telephone; Tokyo 580-2019
19. JAPANESE PATENT OFFICE  
KOKAI [LAID-OPEN] PATENT PUBLICATION
11. Patent Kokai Publication Number: Sho 50[1975]-45055
  43. Patent Kokai Publication Date: April 22, 1975
  21. Patent Application Number: Sho 48[1973]-95759
  22. Patent Application Date: August 28, 19873

Examination Request: Not Requested (Total 6 pages [in Japanese original])

Interagency Classification Numbers

6845 47

6464 47

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>

B 05 D 5/12

B 05 D 7/02

B 05 D 7/24

D 06 M 15/32

(52) Japan Classification Numbers

25(5)K111.5

48 D951

[Amendments: There are no amendments to this patent.]

[Note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or plurality suffix. Translator's note]

## SPECIFICATION

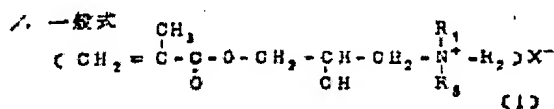
## 1. TITLE OF THE INVENTION

# ANTISTATIC METHOD FOR PLASTIC MOLDED GOODS

## 2. CLAIMS

An antistatic method for plastic molded goods is characterized by the fact that after dipping and taking out a plastic molded goods in a polymer solution that is prepared by heating a solution comprising a compound shown with general formula, a vinyl compound, a polymerization initiator, and a solvent, or after coating said polymer solution on a plastic molded goods, plastic molded goods is heated.

### 1: General formula



(In above formula, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> show alkyl group with either 1 or 4 number of carbon atoms; and X shows halogen atom or ClO<sub>4</sub>.)

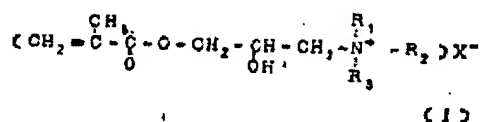
### 3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

This invention relates to a long-lasting antistatic method for plastic molded goods.

The term plastic molded goods used in this invention refers to molded goods made of thermoplastic resin comprising polyolefins such as polyethylene or polypropylene, polyvinyl chloride, polyester, polyamide, or polyacryl group resin and the like, or thermoplastic resin composition of said thermoplastic resins compounded with additives such as stabilizer, filler, pigment. This invention shows excellent application on the molded goods comprising polyamide, polyacryl group resins, or their composition, or molded goods of polyolefin that includes glass fibre. In general, plastic molded goods show a significant generation of static electricity, and therefore, dusts become adhered to the surface of such molded goods to reduce its commercial value as products. Generally practiced methods includes a method to first knead in an antistatic agent in a plastic, and then molding this, or to coat an antistatic agent on a surface of molded goods, or to dip said molded goods in a solution that includes antistatic agent. However, according to said knead in method, it requires long hours for the effect and antistatic property to appear, and in some cases, it presents a defect of ill-affecting mechanical characteristics of the plastic. On the one hand, according to the coating method or dipping method, their major defect has been known as a poor long-lasting ability, that is to say, laundry resistance of said antistatic effect.

This invention conducts a copolymerization of the compound shown with general formula that shows an antistatic effect and a vinyl compound to give a polymer showing antistatic effect and is insoluble to water, and this is made to adhere on the surface of plastic molded goods to maintain a long-lasting antistatic effect of said plastic molded goods; and it relates to the antistatic method for plastic molded goods that is characterized by the fact that after dipping and taking out a plastic molded goods in a polymer solution that is prepared by heating a solution comprising said compound shown with general formula below, a vinyl compound, a polymerization initiator, and a solvent, or after coating said polymer solution on said plastic molded goods, said plastic molded goods is heated.

#### General formula



(In above formula, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> show alkyl group with 1 or 4 number of carbon atoms; and X shows halogen atom or ClO<sub>4</sub>.)

Regarding the compound shown with general formula [I] that is used in this invention, representative case would be R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> being methyl group or ethyl group, and X being chlorine.

The compound shown with general formula [I] that is used to adjust a polymer solution is preferably based on the ratio of 10 or 50 parts by weight. When it happens to be under 10 parts by weight, antistatic effect remains insufficient, and when it happens to exceed 50 parts by weight, content of chemical unit shown with general formula [I] in the polymer increases and becomes water soluble to result in significant degradation on the long lasting property of antistatic effect.

Regarding the vinyl compound that is used in this invention, acrylic acid, methacrylic acid, or these esters such as methyl ester or ethyl ester and the like, acryl amide, methacryl amide, styrene, or vinyl acetate and the like are recommended from the standpoint of copolymerization property with the compound shown with general formula [I] and water solubility of thus given polymer. Particularly preferable compounds include methyl methacrylate, methacryl amide, styrene, or vinyl acetate and the like. It is preferable when application rate of said vinyl compound is from 50 to 90 parts by weight.

Regarding the polymerization initiator that is used in this invention, peroxides such as benzoyl peroxide, lauryl peroxide, or tertiary butyl peroxide and the like, or so-called oxidation-reduction catalyst that jointly uses ammonium persulfate or sodium persulfate and hydrosulfite, sulfite, or thiosulfite may be used. The polymerization initiator is generally used from 0.01 to 1.0 part by weight.

Regarding the solvent that is used in this invention, alcohol such as methanol, ethanol, benzyl alcohol, ethylene glycol, or propylene glycol is favorable from the standpoint that makes compound shown with general formula [I] and vinyl compound soluble. In general, methanol or ethanol is used. Application rate of the solvent is appropriate when it is from 100 to 100,000 parts by weight; and when it happens to be less than 100 parts by weight, viscosity of polymer solution rises with increased consistency causing difficult uniform adhesion to the plastic molded goods; and when it happens to be over 100,000 parts by weight, effective adhesion rate of the antistatic polymer to the plastic molded goods decreases to result in less antistatic effect.

After adjusting and heating a solution comprising compound shown with general formula [I], vinyl compound, polymerization initiator, and solvent at said ratios, the compound shown with general formula [I] begins to easily copolymerize with the vinyl compound; and the polymer that is given after heating from 1 hour to 24 hours at from 60°C to 80°C and is adhered to the surface of a plastic molded goods shows an excellent laundry resistance.

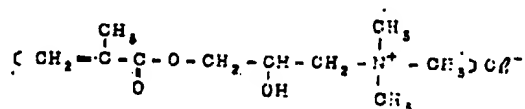
Regarding the method to adhere said polymer on the plastic molded goods, a method to heat after coating by such method that is generally implemented such as dipping or spraying may be used. It is preferable when this heating is conducted from 10 minutes to 24 hours at from 60°C to 160°C. When a plastic molded goods to which said polymer is adhered is heated for longer than 24 hours at temperature that exceeds 160°C, it is not desirable as the plastic molded goods may melt or degrade. Furthermore, dipping is sufficient by instantaneously dipping said plastic molded goods in the polymer solution that is held at regular temperature.

The plastic molded goods to which this invention's antistatic method is applied shows a quick display of antistatic effect, and in addition, shows a long-lasting antistatic effect, in other words, excellent laundry resistance. In addition, exterior appearance of the plastic molded goods would not be hindered; or rather it shows an effect of increase in gloss to enhance a commercial value of the product.

Examples are shown below; and laundry resistance that is indicated in the examples is shown with a surface resistance that is measured after leaving a molded goods undisturbed for prescribed hours under 100ml/minute cm<sup>2</sup> running water (25°C temperature) and then drying. Furthermore, surface resistance was measured at atmosphere of 23°C temperature with 65% relative humidity by using 4329A model insulation resistance measuring instrument made by Yokogawa Hewlet Packard Co.

# EXAMPLES 1 ~ 2, COMPARATIVE EXAMPLES 1~ 3

Polypropylene including glass fibre was injection molded at 200°C to give sheets showing (surface resistance  $2 \times 10^{17} \Omega$ ).



A solution comprising 35 g of 65g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 200 g of methanol was heated for 24 hours at 65°C to give a polymer solution (when viscosity was measured by using Cannon Fenske [transliteration] viscometer, it was 850 centistokes); and methanol was further added to prepare a 5% methanol solution. Said sheets were dipped for 1 second in this solution, and after they were taken out, they were heated at temperature and for time duration shown in the Table 1 in an air oven. After these sheets were washed with water for the time shown in the Table 1, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 1.

1: Table 1, 2: comparative example, 3: example, 4: heating temperature, 4'': heating time 5: minutes, 6: hours, 7: hours washed with water,

In this case, as long as surface resistance is under  $1 \times 10^{13}$ , no problems should occur from the standpoint of practical application.

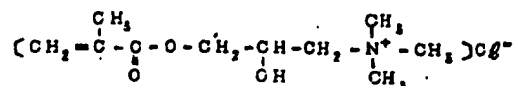
第 1 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
加熱温度		50°C		150°C		
加熱時間		30 分間	1 時間	5 分間	30 分間	1 時間
水洗時間	0 時間	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	$5 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{16}$	$9 \times 10^{15}$	$8 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{11}$
	20	—	—	—	$3 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{12}$
	40	—	—	—	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$
	100	—	—	—	$2 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$

# EXAMPLES 3 ~ 4, COMPARATIVE EXAMPLES 4 ~ 5

Films (surface resistance  $1 \times 10^{16} \Omega$ ) were formed by using a 3 components group plastic (composition ratio 67:33:12) comprising acrylonitrile, methyl methacrylate, and NBR.

A solution comprising 20 g of



, and 80 g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 150 g of ethanol was heated for 24 hours at 63°C to give a solution (when viscosity was measured by using Cannon Fenske [transliteration] viscometer, it was 900 centistokes); and ethanol was further added to this to give a 3% ethanol solution, and then, said films were dipped, and were heated at temperature and for time duration shown in the Table 2 in an air oven. After washing the films that were taken out of the air oven for the time duration shown in the Table 2, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 2.

1: Table 2, 2: comparative example, 3: example, 4: heating temperature, 4'': heating time, 5: minutes, 6: hours, 7: hours washed with water, 8: hours

		比較例 4	比較例 5	実施例 3	実施例 4
加熱溫度		50°C		60°C	
加熱時間		30 分間	24 時間	30 分間	24 時間
2	0 時間	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
2	2	$2 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{12}$	$7 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{11}$
5	50	$8 \times 10^{12}$	$6 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{11}$
7	100	—	—	$6 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{11}$

In this case, as long as surface resistance is under  $1 \times 10^{13} \Omega$ , it should not present any problems from the standpoint of practical application.

# EXAMPLE 5

Commercially available sheets (surface resistance is at the least  $1 \times 10^{17} \Omega$ ) which are prepared by injection molding at  $260^{\circ}\text{C}$  of a low pressure method polyethylene as well as polypropylene, a commercially available hard polyvinyl chloride sheet (surface resistance  $3 \times 10^{16} \Omega$ ), and a 6-nylon film (surface resistance  $5 \times 10^{15} \Omega$ ) were dipped in the identical polymer solution to that of the examples 1 ~ 2; and then, they were heated at temperature and for time duration shown in the Table 3. After these molded goods were washed with water for time duration shown in the Table 3, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 3.

1: Table 3, 2: molded goods, 3: polyethylene, 4: polypropylene, 5: polyvinyl chloride, 6: 6-nylon, 7: heating temperature, 8: heating time, 9: hours, 10: time of wash with water, 11: hours

第 3 表

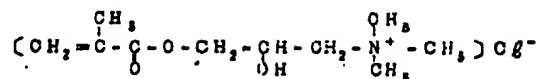
成形物		ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度		120°C	120°C	100°C	150°C
加熱時間		20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
	2	$3 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$
	20	$5 \times 10^{12}$	$7 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$
	40	$2 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{11}$
	100	$4 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{12}$	$6 \times 10^{11}$

In this case, as long as surface resistance is under  $1 \times 10^{13} \Omega$ , it should not present any problems from the standpoint of practical application. It may be noted that laundry resistance remains particularly excellent on the 6-nylon film.



# EXAMPLES 6 ~ 7, COMPARATIVE EXAMPLE 6

A solution comprising 40 g of



and 60 g of styrene, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 150g of methanol was heated for 11 hours at 63°C to give a polymer solution (viscosity that was measured with Canon Fenske [transliteration] viscometer was 670 centistokes); and methanol was further added to this to form a 5% methanol solution; and then, already formed commercially available polyethylene terephthalate films were dipped; and they were heated at the temperature and for time duration shown in the Table 4 in an air oven. After washing these films with water for the time duration shown in the Table 4, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 4.

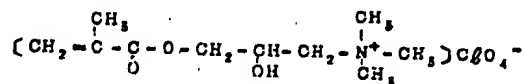
1": Table 4, 1: comparative example, 2: example, 3: heating temperature, 4: heating time, 5: hours, 6: time for wash with water

第 4 表

		比較例 6	実施例 6	実施例 7
加熱溫度		50°C	120°C	150°C
加熱時間		20時間	20時間	1時間
水洗時間	0時間	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	$3 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$
	20	$1 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$
	50	$6 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$

In this case, as long as surface resistance is under  $1 \times 10^{13} \Omega$ , it should not present any problems from the standpoint of practical application.

## EXAMPLE 8



A solution comprising 30 g of 70g of methyl methacrylate, 0.5g of benzoyl peroxide, and 200 g of methanol was heated for 24 hours at 65°C to give a polymer solution (viscosity measured with Cannon Fenske [transliteration] viscometer was 800 centistokes); and the same molded goods as those of the example 5 were dipped in this, and they were heated at the temperature and for time duration shown in the Table 5. After these molded goods were washed with water for the time duration shown in the Table 5, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 5.

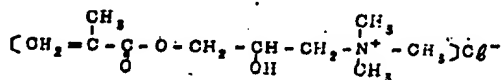
1: Table 5, 2: molded goods, 3: polyethylene, 4: polypropylene, 5: polyvinyl chloride, 6: 6-nylon, 7: heating temperature, 8: heating time, 9: hours, 10: time for wash with water

第 5 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	130°C	100°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	5時間
水洗時間	0時間	8×10 <sup>10</sup> Ω	9×10 <sup>10</sup> Ω	7×10 <sup>10</sup> Ω
2	2×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	9×10 <sup>10</sup>
5	2×10 <sup>11</sup>	4×10 <sup>11</sup>	2×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>11</sup>
100	5×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>	5×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>11</sup>

In this case, as long as surface resistance is under  $1 \times 10^{13} \Omega$ , it should not present problems from the standpoint of practical application.

#### EXAMPLE 7



100 g of the above, 300 g of water as a solvent, and 0.5g of potassium sulfate as a catalyst were used; and they were heated for 15 hours at 60°C. This solution was thrown into acetone to precipitate, was dried to give said homopolymer (yield of polymer 96%). 5 g of this homopolymer was dissolved in 500 ml methanol to prepare a solution; and the same molded goods as those of the example 5 were dipped in this solution at the temperature and for time duration shown in the Table 6. After washing these molded goods with water for time duration shown in the Table 6, surface resistance was measured. Results are shown in the Table 6.

1: Table 6, 2: molded goods, 3: polyethylene, 4: polypropylene, 5: polyvinyl chloride, 6: 6-nylon, 7: heating temperature, 8: heating time, 9: hours, 10: time for wash with water,

表 6

成形物	ポリチレン	ポリプロピレン	ポリビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	150°C	150°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	5時間
水	$3 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$
洗	$5 \times 10^{15}$	$6 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{15}$
時	$2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{16}$
間	—	—	—	$6 \times 10^{15}$

It may be noted from this that when homopolymer is coated, laundry resistance degrades.

Patent Applicant: Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
Agent: Kazu YAMAGUCHI, patent agent

#### 5. Contents of Attached Documents

- (1) specification 1 copy
- (2) letter of attorney 1 copy
- (3) copy of application 1 copy

Translation requested by: Kathy Sandvig/Lisa Fagan, OIPC  
Translation by: Mie N. Arntson, 512-331-7167



# 特 許 願 (2)

昭和48年8月28日

特許庁長官 齋藤 英 雄 殿

1. 発明の名称  
セイケイブツ タイデンボウシホウ  
プラスチック成形物の帯電防止法
2. 発明者  
オオタケ ミツノ  
住 所 広島県大竹市御園一丁目2番6号  
氏 名 徳 和 目 睦 男
3. 特許出願人  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社  
代 表 者 島 居 保 治
4. 代 理 人 〒100  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
三井石油化学工業株式会社内  
氏 名 (7049) 山 口 和  
電 話 東京580-2019

## 明 細 書

1. 発明の名称  
プラスチック成形物の帯電防止法
2. 特許請求の範囲  
⑤ 一般式  

$$\left( \text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}_3}{\overset{\text{R}_1}{\text{N}^+}} - \text{R}_2 \right) \text{X}^-$$

(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素原子数1ないし4のアルキル基、Xはハロゲン原子またはClO<sub>4</sub>を表わす。)で示される化合物、ビニル化合物、  
⑥ 重合開始剤および溶媒からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法。

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

- ①特開昭 50-45055  
④公開日 昭50.(1975) 4. 22  
②特願昭 48-95759  
②出願日 昭48.(1973) 8. 28  
審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6845 47  
6464 47

②日本分類

250K111.5  
48 D951

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

B05D 5/12  
B05D 7/02  
B05D 7/24  
D06M 15/32

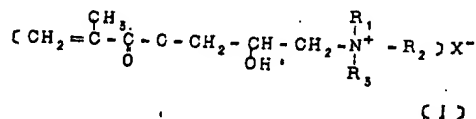
## 3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチック成形物の永続的帯電防止法に関する。

本発明においてプラスチック成形物とはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂あるいは安定剤、充填剤、顔料などの添加剤を配合してなる前記熱可塑性樹脂組成物からなる成形物をいう。本発明はポリアミド、ポリアクリル系樹脂あるいはその組成物からなる成形物やガラス繊維入りポリオレフィンの成形物への適用においてすぐれている。一般にプラスチック成形物は静電気の発生が著しく、そのために成形物表面に塵埃が付着し、商品価値が低下する。それを防止するためプラスチックに帯電防止剤を練り込んだ後成形したり、成形物の表面に帯電防止剤を塗布したり、成形物を帯電防止剤を含む溶液中に浸漬したりする方法が一般に行なわれている。しかし練り込み法では帯電防

- 止効果の発現に長時間を要し、場合によつてはさらにプラスチックの機械的特性などに悪影響を及ぼす欠点がある。一方、塗布法や浸漬法では、帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性に劣ることが大きな欠点であつた。

- 本発明は帯電防止効果のある後記一般式(1)で示される化合物とビニル化合物との共重合を行ない、帯電防止効果を有する水に不溶な重合体を得、これをプラスチック成形物の表面に付着させ、プラスチック成形物の帯電防止効果を永続的に維持しようとするものであり、一般式



- (式中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は炭素原子数1ないし4のアルキル基、 $\text{X}$  はハロゲン原子または  $\text{OSO}_3$  を表わす。) で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成

る化合物との共重合性、得られた重合体の水溶性の点から推奨される。特に好ましいのはメタクリル酸メチル、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどである。ビニル化合物の使用量は50%ないし90重量部であるのが好ましい。

- 本発明に使用される重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、第三ブチルペルオキシドなどの過酸化化合物や、過硫酸アンモンまたは過硫酸ナトリウムとヒドロサルファイト、サルファイトまたはチオサルファイトを共用するいわゆる酸化還元触媒などが用いられる。重合開始剤は0.01%ないし1.0重量部使用されるのが一般的である。

- 本発明に使用される溶媒はメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコールであるのが一般式(1)で示される化合物およびビニル化合物を可溶にするので好ましい。一般的にはメタノールまたはエタノールが用いられる。溶媒の使用量は100ないし100,000重量

形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法である。

本発明において使用される一般式(1)で示される化合物としては  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  がメチル基またはエチル基、 $\text{X}$  が塩基の場合が代表的である。

重合体溶液の調合に使用する一般式(1)で示される化合物は10ないし50重量部の割合であるのが好ましい。10重量部未満の場合は帯電防止効果が十分でなく、50重量部を越える場合は、重合体中の一般式(1)で示される化合物単位の含有量がふえ、水溶性になるので帯電防止効果の永続性が著しく劣る。

本発明に使用されるビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステルなどのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどが、一般式(1)で示され

部が適当であり、100重量部より少ないと重合体溶液の粘度が大きくなり粘稠性が増すためプラスチック成形物への均一な付着が困難となるため適当ではなく、100,000重量部より多いと、プラスチック成形物への有効な帯電防止重合体の付着量が少なく、帯電防止効果が十分でない。

一般式(1)で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を前述の割合で調合後、加熱すると、一般式(1)で示される化合物とビニル化合物とが容易に共重合を開始するが、60℃ないし80℃の温度で1時間ないし24時間加熱して得られる重合体が、プラスチック成形物の表面に付着した場合の耐水洗性においてすぐれている。

前記重合体をプラスチック成形物に付着する方法としては、浸漬あるいはスプレーなどによる塗布のように通常実施されている方法を実施した後、加熱する方法が採用できる。この加熱は60℃ないし160℃で10分間ないし24時間

行なうのが好ましい。前記重合体を付着させたプラスチック成形物を160℃を越える温度で24時間を越える時間加熱すると、プラスチック成形物が溶融したり劣化するので好ましくない。

⑨ なお浸漬は常温の重合体溶液にプラスチック成形物を瞬間的浸漬するだけでも十分である。

本発明の帯電防止法を施したプラスチック成形物は、帯電防止効果の発現が早く、かつ帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性にすぐれている。またプラスチック成形物の外観がそこなわれることがなく、むしろ光沢が増し、商品価値を高める効果もある。

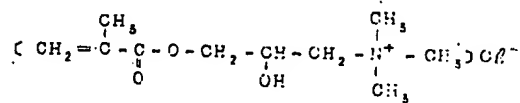
次に実施例を示すが、実施例において耐水洗性は成形物を100ml/分<sup>2</sup>の流水(温度25℃)中に所定の時間放置した後乾燥し、測定した表面抵抗で示した。なお表面抵抗は横河ヒューレットパカード社製4329A型絶縁抵抗計を用いて、温度25℃相対湿度65%の雰囲気下で測定した。

第 1 表

	加熱温度	加熱時間	50℃		150℃	
			比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
			30分間	1時間	5分間	30分間
0時間	水	2	5×10 <sup>11</sup> Ω	4×10 <sup>11</sup> Ω	8×10 <sup>11</sup> Ω	3×10 <sup>11</sup> Ω
		20	5×10 <sup>16</sup>	5×10 <sup>16</sup>	9×10 <sup>15</sup>	8×10 <sup>11</sup>
		40	—	—	—	3×10 <sup>12</sup>
		100	—	—	—	2×10 <sup>12</sup>
20時間	水	2	—	—	—	—
		20	—	—	—	—
		40	—	—	—	—
		100	—	—	—	—

実施例1～2、比較例1～3

ガラス繊維入りポリプロピレンを200℃で射出成形して板(表面抵抗 $2 \times 10^{17} \Omega$ )を得た。

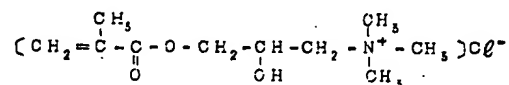


が35g、メタクリル酸メチル65g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65℃で24時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は850センチストークスであつた。)にさらにメタノールを加え、5%メタノール溶液にした。この溶液に前記板を1秒間浸漬し取り出した後、第1表に示す温度および時間だけエアオーブンで加熱した。この板について第1表に示す時間だけ水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果は第1表に示した。

この場合、表面抵抗が $1 \times 10^{15} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

実施例3～4、比較例4～5

アクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよびNBRからなる3成分系プラスチック(組成比67:33:12)を空冷インフレーション法で、190℃でフィルム(表面抵抗 $1 \times 10^{16} \Omega$ )に成形した。



が20g、メタクリル酸メチル80g、過酸化ベンゾイル0.5g、およびエタノール150gからなる溶液を63℃で24時間加熱して得られる溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は900センチストークスであつた。)にさらにエタノールを加えて、3%エタノール溶液にした後、前記フィルムを浸漬しエアオーブンで第2表に示す温度および時間だけ加熱した。エアオ

オープンから取り出したフィルムについて第2表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第2表に示した。

第 2 表

		比較例 4	比較例 5	実施例 3	実施例 4
加熱温度		50°C		60°C	
加熱時間		30分間	24時間	30分間	24時間
水洗時間	0時間	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
	2	$2 \times 10^{15}$	$4 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{11}$
	50	$8 \times 10^{15}$	$6 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{11}$
	100	—	—	$6 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{11}$

- ④ この場合表面抵抗が  $1 \times 10^{13} \Omega$  以下であれば実用上問題ない。

#### 実施例 5

市販の低圧法ポリエチレン、ポリプロピレンを260°Cで射出成形した板(表面抵抗  $1 \times 10^{17} \Omega$  以上)、市販の硬質ポリ塩化ビニル板(表面抵抗  $3 \times 10^{16} \Omega$ )

- ⑤

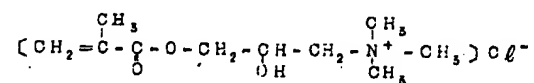
第 3 表

成形物	加熱温度	加熱時間	6-ナイロン		ポリ塩化ビニル		ポリプロピレン		ポリエチレン	
			150°C	3時間	100°C	10時間	120°C	20時間	120°C	20時間
水洗時間	0時間			$1 \times 10^{11} \Omega$		$1 \times 10^{11} \Omega$		$2 \times 10^{11} \Omega$		$3 \times 10^{11} \Omega$
	2			$1 \times 10^{11}$		$1 \times 10^{11}$		$3 \times 10^{11}$		$3 \times 10^{11}$
	20			$5 \times 10^{11}$		$2 \times 10^{11}$		$7 \times 10^{12}$		$5 \times 10^{12}$
	40			$5 \times 10^{11}$		$5 \times 10^{12}$		$1 \times 10^{13}$		$2 \times 10^{13}$
	100			$6 \times 10^{11}$		$8 \times 10^{12}$		$5 \times 10^{13}$		$4 \times 10^{13}$

特開 昭50-45055 (4)  
および6-ナイロンフィルム(表面抵抗  $5 \times 10^{15} \Omega$ ) を実施例1~2と同一の重合体溶液に浸漬した後、第3表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第3表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第3表に示した。

この場合表面抵抗が  $1 \times 10^{13} \Omega$  以下であれば実用上問題ない。6-ナイロンフィルムに対しては特に耐水洗性がすぐれていることがわかる。

#### 実施例6~7、比較例6



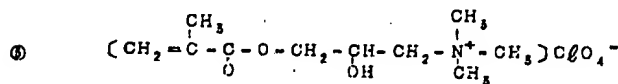
が40g、スチレン60g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール150gからなる溶液を63°Cで11時間加熱して得られる重合体溶液(キヤノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は670センチトックスであつた。)にさらにメタノールを加えて、5%メタノール溶液にした後、すでに成形された市販のポリエチレンテレフタレートフィルムを浸漬し、エーオープンで第4表に示す温度および時間だけ加熱した。このフィルムについて第4表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第4表に示した。

第 4 表

		比較例 6	実施例 6	実施例 7
加熱温度		50°C	120°C	150°C
加熱時間		20時間	20時間	1時間
水洗時間	0時間	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	$3 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$
	20	$1 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$
	50	$6 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$

この場合表面抵抗が  $1 \times 10^{15} \Omega$  以下であれば実用上問題ない。

## 実施例 8



が 30g、メタクリル酸メチル 70g、過酸化ベンゾイル 0.5g およびメタノール 200g からなる溶液を 65°C で 24 時間加熱して得られる重合体溶液（キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は 800 センチストークスであった。）に実施

- ⑨ を 100g、溶媒として水 300g、触媒として過硫酸カリウム 0.5g を用いて攪拌器中で 60°C で 15 時間加熱した。この溶液をアセトン中に投入して沈殿させ、乾燥し前記のホモポリマーを得た（重合体収率 96%）。このホモポリマー 5g を 500ml のメタノールに溶解した溶液に実施例 5 と同様な成形物を浸漬し、第 6 表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第 6 表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第 6 表に示した。

第 6 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	130°C	100°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	$3 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$
	2	$5 \times 10^{15}$	$6 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{12}$
	5	$2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{15}$
	10	—	—	$6 \times 10^{15}$

## 特開 昭50-45055 (5)

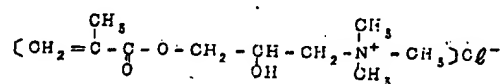
例 5 と同様な成形物を浸漬し第 5 表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第 5 表に示す時間だけ水洗を行なった後表面抵抗を測定した。結果は第 5 表に示した。

第 5 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120°C	130°C	100°C	150°C
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	$8 \times 10^{10} \Omega$	$9 \times 10^{10} \Omega$	$7 \times 10^{10} \Omega$
	2	$2 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$
	50	$2 \times 10^{15}$	$4 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{12}$
	100	$5 \times 10^{15}$	$6 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{12}$

この場合表面抵抗が  $1 \times 10^{15} \Omega$  以下であれば実用上問題ない。

## 比較例 7



これよりホモポリマーを塗布すると耐水洗性が劣ることがわかる。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 山口 和



5. 添付資料目録

- |          |     |
|----------|-----|
| (1) 明細書  | 1 通 |
| (2) 委任状  | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |